

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-134410

(43)Date of publication of application : 28.05.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/00

G03F 7/027

G03F 7/031

G03F 7/033

(21)Application number : 04-028517

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1992

(72)Inventor : NAKAMURA SHOHEI
ANAI KOJI

(30)Priority

Priority number : 03 21844

Priority date : 15.02.1991

Priority country : JP

(54) PHOTSENSITIVE ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high exposure sensitivity, chipping resistance during development and rubber elasticity by using a conjugate diene compd. polymer block containing a specified range of vinyl group and specified block copolymer containing specified range of monovinyl subst. aromatic hydrocarbon group.

CONSTITUTION: The elastomer compsn. consists of a monovinyl subst. aromatic hydrocarbon polymer block essentially comprising monovinyl subst. aromatic hydrocarbon and a conjugate diene compd. polymer block essentially comprising conjugate diene. The amt. of monovinyl subst. aromatic hydrocarbon polymer block (A) is 10-35wt.% and the amt. of conjugate diene vinyl (V) is 20-50wt.%. The elastomer consists of a thermoplastic block copolymer containing (A) and (V) satisfying formula I by at least 50wt.%, ethylene type unsatd. compd. component by 1-20wt.% and photopolymn. initiator by 0.1-3wt.% to the elastomer compsn.

$$40 \leq (A) + (V) \leq 70$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for a  cation]

[Patent number]

3144870

[Date of registration]

05.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)11月5日

【公開番号】特開平5-134410

【公開日】平成5年(1993)5月28日

【年通号数】公開特許公報5-1345

【出願番号】特願平4-28517

【国際特許分類第6版】

G03F 7/038 501
7/00 502
7/027
7/031
7/033

【F I】

G03F 7/038 501
7/00 502
7/027
7/031
7/033

【手続補正書】

【提出日】平成11年2月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】ビニル% = $A / (A + 2B) \times 100$

の式にしたがって求められる。また、モノビニル置換芳香族炭化水素含有量は、スチレン-ブタジエン系ブロッ

ク共重合体の場合はIRスペクトルからハンプトン法により求められる。この方法はビニル結合含量測定法で挙げたものと同一の文献に記載されている。また、スチレン-イソプレン系ブロック共重合体の場合は H^1-NMR から δ 値6.3~7.3の範囲のベンゼン環の水素に由来するシグナルのピーク面積Cと全ピークの面積Dとから下記式により求められる。

スチレン含量(モル比) = $S_m = 8 / 5 \times C / D$

$(104 \times S_m) \times 100$

スチレン含量(重量%) = $\frac{(104 \times S_m) \times 100}{104 \times S_m + 68 \times (1 - S_m)}$

尚、これらの含量測定のための分析は、感光性エラストマー組成物に調整したものについて行う場合には、該組

成物からブロック共重合体のみを分離したのち行われる。

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-134410

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 1		
	7/00	5 0 2	7124-2H	
	7/027			
	7/031			
	7/033			

審査請求 未請求 請求項の数8(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-28517

(22)出願日 平成4年(1992)2月14日

(31)優先権主張番号 特願平3-21844

(32)優先日 平3(1991)2月15日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 中村 庄平

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 穴井 浩司

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 感光性エラストマー組成物

(57)【要約】

【目的】 製版時間を従来の約半分までに短縮できるばかりでなく、小点や線を確実に形成でき、また現像時の版のカケを生じない、印刷版およびフォトレジスト、スクリーン印刷用スクリーンの製造、特にフレキソ印刷版の製造に有用な新規な感光性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【構成】 少なくとも1つのモノビニル置換芳香族炭化水素重合体ブロックと少なくとも1つの共役ジエン重合体ブロックとからなり、モノビニル置換芳香族炭化水素の含有量(A)が10~35重量%、共役ジエンのビニル基含有量(V)が20%~50%であって、(A)と(V)が不等式： $40 \leq (A) + (V) \leq 70$ を満足する熱可塑性ブロック共重合体(1)；(2)エチレン性不飽和化合物成分；および(3)光重合開始剤を包含してなる感光性エラストマー組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光性エラストマー組成物にして、

(1) モノビニル置換芳香族炭化水素から主に構成される少なくとも 1 つのモノビニル置換芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエンから主に構成される少なくとも 1 つの共役ジエン重合体ブロックとからなり、

モノビニル置換芳香族炭化水素の含有量 (A) が 10 ~ 35 重量%、

共役ジエンのビニル基含有量 (V) が 20% ~ 50% であって、

(A) と (V) が下記不等式：

$$40 \leq (A) + (V) \leq 70$$

を満足する熱可塑性ブロック共重合体を該エラストマー組成物に対して少なくとも 50 重量%；

(2) エチレン性不飽和化合物成分を該エラストマー組成物に対して 1 ~ 20 重量%；および

(3) 光重合開始剤を組成物に対して 0.1 ~ 3 重量% を包含してなる感光性エラストマー組成物。

【請求項 2】 成分 (2) がアクリレート類、メタクリレート類、マレイミド類、及び下記式 (I)：



(式中の R¹, R² はそれぞれ独立に炭素数 2 ~ 30 のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である) で表わされ且つ幾何異性体を包含する化合物類から選ばれる少なくとも 1 つのエチレン性不飽和化合物である請求項 1 に記載の感光性エラストマー組成物。

【請求項 3】 成分 (2) が、化合物 (I) の少なくとも 1 つを、成分 (2) に対して 20 重量% 以上含有する請求項 1 または 2 に記載の感光性エラストマー組成物。

【請求項 4】 成分 (2) における化合物 (I) の少なくとも 1 つの割合が 50 重量% 以上である請求項 3 に記載の感光性エラストマー組成物。

【請求項 5】 (I) 式の R¹ と R² がそれぞれ独立に炭素数 6 ~ 12 のアルキル基を表す請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の感光性エラストマー組成物。

【請求項 6】 熱可塑性ブロック共重合体 (1) におけるモノビニル置換芳香族炭化水素重合体ブロックがポリステレンブロックである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感光性エラストマー組成物。

【請求項 7】 熱可塑性ブロック共重合体 (1) における共役ジエン重合体ブロックがポリブタジエンブロックである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の感光性エラストマー組成物。

【請求項 8】 熱可塑性ブロック共重合体 (1) が少なくとも 2 つのモノビニル置換芳香族炭化水素重合体ブロックを含有している請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の感光性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フレキソ印刷版用として好適な感光性エラストマー組成物に関する。更に詳細には、モノビニル置換芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとからなる熱可塑性ブロック共重合体において、モノビニル置換芳香族炭化水素の含有量 (A) と共役ジエンのビニル基含有量 (V) がそれぞれ特定の範囲にあり、且つ (A) と (V) が特定の関係を満足するブロック共重合体成分の特定量とエチレン性不飽和化合物成分および光重合開始剤を包含してなる感光性エラストマー組成物に関する。本発明の組成物は優れた露光感度を示し、例えば、フレキソ印刷版の製造に用いると、製版時間を従来の約半分までに短縮できるばかりでなく、小点や線を確実に形成でき、また現像時の版のカケを生じずに、細密な画像を印刷可能な優れたフレキソ印刷版を得ることができる。

【0002】

【従来の技術】 従来フレキソ印刷用のゴム版は、金属版を腐食して原版を製造し、これからプラスチックなどの母型版を製造し、さらにこの母型版にゴムを流し込んで加圧することによって作られてきた。しかし、この場合多くの工程を要する為経費や時間がかかりすぎる上に、得られたゴム版自体精度が低いため使用に際しては裏削りが必要とするなどの欠点を有していた。この欠点を解決するために、近年になって感光性エラストマー組成物を用いてフレキソ印刷版を製造する方法が提案されるようになった。この方法によれば裏削りは不要となり、さらに、従来のゴム版に比べて細かい図柄のものまで印刷する事ができるようになった。

【0003】 かかる感光性エラストマー組成物としては、例えば日本国特開昭 47-37521 号公報 (英国特許第 1366769 号に対応)、日本国特開昭 51-106501 号公報 (米国特許第 4045231 号に対応)、日本国特開昭 52-64301 号公報、日本国特開昭 53-127004 号公報 (米国特許第 4197130 号に対応)、日本国特開昭 54-110287 号公報 (米国特許第 4177074 号に対応)、日本国特開昭 55-48744 号公報 (米国特許第 4266005 号に対応)、日本国特開昭 58-62640 号公報 (米国特許第 4431723 号に対応) 等に記載されているものが知られている。

【0004】 これらの中では日本国特開昭 47-37521 号公報や日本国特開昭 53-127004 号公報に記載されているような熱可塑性ブロック共重合体をバインダーとして用いるものが、未硬化状態での耐コールドフロー性、硬化状態でのゴム弾性において最も優れており、実用的にはこれらの固体状の製版用感光性エラストマー組成物がもっぱら使用されていた。特に日本国特開昭 53-127004 号公報に記載されているようなエチレン性不飽和化合物としてフマレートやマレートを

用するものは、感光性エラストマー組成物シート製造時の加熱成形や高温での貯蔵における熱安定性に優れ、また得られる版がしなやかで印刷機シリンダーへの装着性が良好である等フレキソ印刷版として好ましい特性を有する物であった。尚、これらの従来の感光性エラストマー組成物におけるブロック共重合体として、モノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロックの含有量としては20~40%程度のもが使用されているものの、ジエン化合物のポリマーブロックのビニル基含量は少なく、一般に、15%以下のものが使用されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかし、上記のような従来のブロック共重合体を用いた感光性エラストマー組成物は次のような問題を有していた。すなわち、まず第1にこれらの従来の感光性エラストマー組成物は感度が低く、そのために、光硬化による現像液に対する不溶化に要する時間が長すぎて、或る場合には20分~30分、更にそれ以上もの画像形成露光時間を要し、結果として製版時間を長くしていた。この場合、露光時間を短くすると、感光性エラストマー組成物の不溶化が不十分となり、小さい点や線に相当するレリーフ部分が形成されにくいという問題が生じる。また、光線の強度を強めると、小さい点や線に相当するレリーフが太ったり、白抜き線がつぶれたりするという問題が生じる。

【0006】また、第2に、従来の感光性エラストマー組成物においては、使用するエチレン性不飽和化合物の種類を選ばないと、光硬化後の種々の機械的物性に不足するために、通常は溶剤とブラシによって行われる現像の際、特に小点や線に相当するレリーフにカケを生じるという問題を有していた。この場合、エチレン性不飽和化合物として現像時にカケを生じない化合物を選択すると、今度は版のしなやかさが不足するというジレンマがあった。特に、上述のように版のしなやかさや感光前組成物の熱安定性を大きく向上させることで知られているフマレートやマレートを用いるとレリーフのカケの問題は一層重大なものとなる。

【0007】一方、近年、フレキソ印刷版への需要の増大とともに、より細密な画像の印刷が求められている。このため、より小さい点や文字を形成させたいという要求が強まってきており、それに伴って、露光後のブラシを用いる有機溶剤での洗い出し工程で、かかる小さい点や文字等のレリーフが欠けるというトラブルの解決は一層重要になってきている。また製版時間の短縮についても要求が強くなっており、このため、特に露光時間の短縮が強く望まれるようになってきている。

【0008】このような状況のもと、本発明者らは、製版時間を短縮しながら小点や線の形成を確実に行うことができ、かつ、現像時に版のカケを生じることなく、フレキソ印刷版の製造に特に有利に用いることのできるフレキソ印刷版用感光性エラストマー組成物を開発するた

め鋭意検討を重ねた。その結果、熱可塑性ブロック共重合体、エチレン性不飽和化合物成分および光重合開始剤よりなる感光性エラストマー組成物において、熱可塑性ブロック共重合体として

【0009】少なくとも1つのモノビニル置換芳香族炭化水素重合体ブロックと少なくとも1つの共役ジエン重合体ブロックとからなり、モノビニル置換芳香族炭化水素の含有量(A)が10~35重量%、共役ジエンのビニル基含有量(V)が20%~50%であって、(A)と(V)が下記不等式：

$$40 \leq (A) + (V) \leq 70$$

を満足するブロック共重合体の特定量を用いると、該感光性エラストマー組成物の露光感度が飛躍的に向上し、上記の目的を達することができることを知見した。本発明はこの知見に基づきなされたものである。

【0010】

【問題を解決するための手段】したがって、本発明の主たる目的は、製版時間を従来の約半分までに短縮できるばかりでなく、小点や線を確実に形成でき、また現像時の版のカケを生じない、印刷版およびフォトレジスト、スクリーン印刷用スクリーンの製造、特にフレキソ印刷版の製造に有用な新規な感光性エラストマー組成物を提供することにある。本発明の上記及びその他の諸目的、該特徴ならびに諸利益は、次の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。すなわち、本発明によれば、感光性エラストマー組成物にして、

(1)モノビニル置換芳香族炭化水素から主に構成される少なくとも1つのモノビニル置換芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエンから主に構成される少なくとも1つの共役ジエン重合体ブロックとからなり、モノビニル置換芳香族炭化水素の含有量(A)が10~35重量%、共役ジエンのビニル基含有量(V)が20%~50%であって、(A)と(V)が下記不等式：

$$40 \leq (A) + (V) \leq 70$$

を満足する熱可塑性ブロック共重合体を該エラストマー組成物に対して少なくとも50重量%；

(2)エチレン性不飽和化合物成分を該エラストマー組成物に対して1~20重量%；および

(3)光重合開始剤を組成物に対して0.1~3重量%を包含してなる感光性エラストマー組成物が提供される。

【0011】尚、本発明の感光性エラストマー組成物に用いられる熱可塑性ブロック共重合体中の共役ジエンのビニル基含量は、例えば、スチレンーブタジエン系エラストマーの場合は1%二硫化炭素溶液のIRスペクトルからAnal. Chem., 21, 923(1949)に記載のハンプトン(Hampton)法により求められる。また、スチレンーイソブレン系エラストマーの場合は ^1H -NMRスペクトルにおけるビニル結合に由来する δ 値4.7 ppm前後のシグナルと1,4結合に由来する5.1 ppm前後のシグナル

のピーク面積A、Bより

$$【0012】 \text{ビニル}\% = A / (A + 2B) \times 100$$

の式にしたがって求められる。また、モノビニル置換芳香族炭化水素含有量は、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体の場合はIRスペクトルからハンプトン法により求められる。この方法はビニル結合含量測定法で挙げたものと同一の文献に記載されている。また、スチレン-イソプレン系ブロック共重合体の場合は $^1\text{H-NMR}$ から δ 値6.3~7.3の範囲のベンゼン環の水素に由来するシグナルのピーク面積Cと全ピークの面積Dとから下記式により求められる。

$$\text{スチレン含量 (モル比)} = S_m = 8 / 5 \times C / D$$

$$(104 \times S_m) \times 100$$

スチレン含量 (重量%) = $104 \times S_m + 68 \times (1 - S_m)$
尚、これらの含量測定のための分析は、感光性エラストマー組成物に調製したものについて行う場合には、該組成物からブロック共重合体のみを分離したのち行なわれる。

【0013】一般的に感光性エラストマー組成物から印刷版を製版する際の画像露光は、得ようとする図柄の中の最小ハイライト、最小点、最小線等、最も小さくて形成に最も多くの露光を要する部分が形成するまでの時間行なわれる。従って、感光性エラストマー組成物の露光感度が高い方がより短時間の画像露光で目的とするハイライトの形成をさせることができることになるので、製版時間の短縮という観点で感光性エラストマー組成物の高感度化が望まれていた。また、画像露光を多くかけることにより、より小さい点や線が形成する傾向にあるが、一方で白抜き線等の部分では露光過多となるため露光をかけすぎると埋まり(つぶれ)が生じ、結果として版として不良になるため、従来の感光性エラストマー組成物では両者のバランスがとれる範囲内でより小さな点が形成するまでの画像露光を行なうのが困難であった。

【0014】画像露光後の未露光部の現像は、感光性エラストマー組成物を溶解しうる溶剤を用いて、もっぱらブラッシングすることにより行なわれる。この現像工程中に現像液による膨潤によりレリーフ部が種々の機械的物性の低下を起し、ブラシによってこすられるうちにレリーフが部分的にカケ取られる現象(カケ)の起こることがある。このような現象は小さい点や文字ほどおこり易く、カケが生じた版を用いて印刷するとその部分が印刷されていない欠陥印刷物となる。またハイライト部においてもより小さいもの程現像時にカケを生じやすいため、形成しうるハイライトの大きさに限界が生じる。従来、3%のハイライトが図柄中の最小ハイライトであることが多かったが、最近では1%のハイライトの形成が要求されることが増えてきており、その際には白抜き線の埋まりが生じない範囲でより多くの画像露光をかけるだけでは、現像時のレリーフのカケのためにこのような1%ハイライトを形成させることができないというこ

とが、従来特に露光前の感光性組成物の熱安定性と製造されるフレキソ印刷版のしなやかさの観点から注目を集めているフマレート類やマレート類を使用する場合とか、あるいはメタクリレート類をエチレン性不飽和化合物として使用する場合におこり易かった。

【0015】本発明により、熱可塑性ブロック共重合体、エチレン性不飽和化合物成分および光重合開始剤からなる感光性エラストマーにおいて、特定の範囲のビニル基含量の共役ジエン化合物重合体ブロックと特定の範囲のモノビニル置換芳香族炭化水素含量のブロック共重合体を用いることで、フレキソ印刷版製版用感光性エラストマー組成物として特に有利な高い露光感度、現像時の耐欠け性、ゴム弾性を有するものを得ること可能にしたものである。

【0016】本発明の感光性エラストマー組成物において、エラストマー組成物に対して50重量%以上の量使用されるブロック共重合体は、モノビニル置換芳香族炭化水素から主に構成される少なくとも一つ、好ましくは二つ以上の重合体ブロックと、共役ジエンから主に構成される少なくとも一つの重合体ブロックとからなる。

【0017】本発明の組成物において、モノビニル置換芳香族炭化水素から主に構成される重合体ブロックとはモノビニル置換芳香族炭化水素を50重量%を超える量、好ましくは70重量%以上含有するモノビニル置換芳香族炭化水素とジエン化合物との共重合体ブロック及び/又はモノビニル置換芳香族炭化水素単独重合体ブロックを意味し、共役ジエンから主に構成される重合体ブロックとは共役ジエン化合物を50重量%を超える量、好ましくは70重量%以上含有するジエン化合物とモノビニル置換芳香族炭化水素との共重合体ブロック及び/またはジエン化合物単独重合体ブロックを意味する。

【0018】共重合体ブロック中のモノビニル置換芳香族炭化水素は均一に分布していても、又はテーパ状に分布していても良い。ここにいうテーパ状の分布とは、モノビニル置換芳香族炭化水素含量がブロックの長手方向に連続的に変化することを意味する。均一に分布した部分及び/又はテーパ状に分布した部分は各ブロック中に複数個共存していても良い。

【0019】本発明の感光性エラストマー組成物に使用される熱可塑性ブロック共重合体(1)は、モノビニル置換芳香族炭化水素の含有量(A)が10~35重量%、好ましくは15~30重量%であり、ジエン化合物鎖のビニル基含有量(V)が20~50%、好ましくは25~45%、更に好ましくは30~40%であり、かつ(A)と(V)の関係が

$$40 \leq (A) + (V) \leq 70$$

好ましくは

$$45 \leq (A) + (V) \leq 60$$

を満足するものである。

【0020】又、ジエン化合物は、共役ジエン結合を有

する化合物、例えばブタジエン類、イソプレン類等であるが、それらの中でも、耐オゾン性に優れフレキシ印刷版として最も優れた特性を示すブタジエン類が最も好ましい。(A)及び(V)の含有量、(A)+(V)の数値が上記の範囲を満足しない時は得られる感光性エラストマー組成物は十分な感度、現像時の耐欠け性、フレキシ印刷版として好適なゴム弾性等を得ることができない。

【0021】本発明において用いられるブロック共重合体に含有されるモノビニル置換芳香族炭化水素としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、などがあるが、特に一般的な物としてはスチレンがあげられる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用しても良い。又、本発明で使用されるブロック共重合体は線状タイプであつてもラジアルタイプであつても良い。

【0022】本発明で使用される少なくとも1つのモノビニル置換芳香族炭化水素重合体ブロックと少なくとも1つの共役ジエン重合体ブロックとからなり、モノビニル置換芳香族炭化水素の含有量(A)が10~35重量%共役ジエンのビニル基含有量(V)が20~50%であつて、(A)と(V)が下記不等式：

$$40 \leq (A) + (V) \leq 70$$

を満足する熱可塑性ブロック共重合体は、この条件を満足するものの一種類が用いられている場合でも、複数のものが用いられてそれらの全体についての測定値としてでてくる平均値がこの条件を満足する場合でもいづれでも差し支えない。

【0023】本発明で使用される熱可塑性ブロック共重合体は例えば、日本国特開昭63-27573号公報(米国特許第4792584号に対応)に記載の方法により得る事ができる。モノビニル置換系芳香族炭化水素の含有量はその仕込み量を調整する事で本発明の範囲内のものとする事ができる。また、共役ジエンのビニル結合含量の調整は、炭化水素溶媒中有機リチウム化合物を開始剤とする重合方法においてビニル化剤として極性化合物を用い、極性化合物の種類、使用量、重合温度等をコントロールすることにより行なう事ができる。

【0024】炭化水素溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、あるいはベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が使用できる。有機リチウム化合物としては有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物等を用いる事ができ、具体例としてはエチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム等をあげることができる。更に、ビニル結合含量を調整する為に添加される極性化合物としては、テトラ

ヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等を例として挙げることができる。

【0025】本発明で使用されるエチレン性不飽和化合物成分は特に限定されないが、日本国特開昭47-37521号公報や日本国特開昭54-110287号公報等に記載されているようなアクリレート類やメタクリレート類、日本国特開昭55-48744号公報に記載されているようなN置換マレイミド類や、下記の式

(I)：



(式中の R^1 と R^2 はそれぞれ独立的に炭素数2~30のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である)で表われ且つ幾何異性体を包含する化合物類を例として挙げることができる。これらのエチレン性不飽和化合物は単独で又は組合せて用いることができる。尚、これらを組み合わせて用いる場合は、ゴム弾性としなやかに優れ、小さい点や文字等の完全に形成したフレキシ印刷版として最も良好な版を得る観点から、上記式(I)で表わされる化合物類の少なくとも1つをエチレン性不飽和化合物成分中の20重量%以上、更に好ましくは50重量%以上の割合で用いるのが望ましい。上記式(I)においては R^1 と R^2 がそれぞれ独立的に炭素数6~12のアルキル基であることが好ましい。

【0026】上記式(I)によって表わされる化合物類はフマレート類やマレート類である。前述のように、フマレートやマレートは版のしなやかさや組成物の露光前の熱安定性を与えるために有用であるが、フマレートやマレートをエチレン性不飽和化合物として用いる従来の感光性エラストマー組成物においては現像時の版のカケが特に大きな問題であった。しかし、意外なことに、本発明においてエチレン性不飽和化合物としてフマレートやマレートをを用いると、感光前組成物の熱安定性が向上する上、優れたゴム弾性としなやかさを合わせ持ち、更にこれらを用いる場合の従来の欠点であった現像時の欠けがなくなり、小さい点や文字まで完全に形成したフレキシ印刷版として最も優れたものが得られる。

【0027】このようなフマレートやマレートの例としては、フマル酸ジブチエステル、フマル酸ジオクチルエステル、フマル酸ジステアリルエステル、フマル酸ブチルオクチルエステル、フマル酸ジフェニルエステル、フマル酸ジベンジルエステル、マレイン酸ジブチルエステル、マレイン酸ジオクチルエステル、フマル酸ビス(3-フェニルプロピル)エステルなどをあげる事ができるが、これらに、限定されるものではない。これらは単独

で使用しても良いし、また二種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0028】またフマレートの方がマレートに比べて反応性が高く、また毒性が少ない等の利点を有しており、より好ましい。本発明で用いるエチレン性不飽和化合物成分の添加量は、その種類や得ようとするフレキソ印刷版の硬度等の特性により異なるが、組成物に対して1重量%以上にする必要がある。これより少ないと光照射によっても溶剤不溶化が十分に起こらないため満足な版を得ることはできない。反対に添加量が多くなりすぎると、得られる版は硬く脆くなり、ゴム弾性が小さくなるので、フレキソ印刷版として使用することができなくなることがある。従って、添加量は組成物に対して20重量%以下に押さえることが望ましく、さらに好ましい添加量は5～15重量%の範囲である。

【0029】本発明の感光性エラストマー組成物に有効な光重合開始剤としては、ベンゾインやそのエーテル類、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、 α -メチロールベンゾインメチルエーテル、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル、2,2-ジエトキシフェニルアセトフェノン等を始めとする公知のものを使用することができる。このような光重合開始剤は重合有効量すなわち組成物に対して少なくとも0.001重量%以上添加される。一般的には0.1～3重量%の範囲で添加されるのが好ましい。

【0030】本発明の感光性エラストマー組成物は、組成物に対して0.001～2重量%の熱重合防止剤を含むことができる。このような熱重合防止剤としては、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、*p*-メトキシフェノール、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ)フェニルプロピオネート]ヒドロキノン、*t*-ブチルカテコール、*t*-ブチルヒドロキシアニソール等公知のものを例としてあげることができる。

【0031】また、本発明の感光性組成物は所望により可塑剤を含むことができる。この可塑剤は感光性エラストマー組成物の未露光部分の除去を容易にし、また、硬化部分の物性を改良し、さらに、感光性エラストマー組成物の製造、特に成型を助成するもので、目標とする特性に応じて40重量%までの範囲で添加される。このようなものとしては、ナフテン油やパラフィン油のような炭化水素油、低分子量ポリスチレン(分子量3000以下)、 α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、石油樹脂、水素添加されたロジンのペンタエリスリトールエステル、ポリテルペン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリ(α -メチルスチレン)、ポリアクリレート、液状1,2-及び1,4-ポリブタジエン、液状アクリロニトリルブタジエンコポリマー、液状スチレンブタジエンコポリマー、ステアリン酸、ポリペンタジ

エン、ポリウレタン、エチレンプロピレンゴムなどがあげられる。

【0032】本発明の感光性エラストマー組成物は室温で固体であるが、その組成によっては粘着性を有するので、製版時その上に重ねられる透明画像単体との接触性を良くする為、及びその透明画像担体の再使用を可能にする為に、その表面にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレンなどの薄いフィルムのラミネート層を設けることができる。このフィルムは、この上に重ねておいた透明画像担体を通しての露光が終了してから剥ぎ取られる。同様の目的のためにフィルムの代わりに溶剤可溶性の薄いたわみ性の層(例えば、米国特許第4266005号参照)を設けても良い。この場合は、透明画像担体を通しての露光が終了してから未露光部を溶出する際にその層も同時に溶解などにより除去される。

【0033】本発明の感光性エラストマー組成物は種々の方法で調製することができる。例えば、配合される原料を適当な溶剤、例えばクロロホルム、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、テトラヒドロフラン等の適当な溶剤に溶解させて混合し、型枠の中に流延して溶剤を蒸発させ、そのまま板とすることができるし、この感光性エラストマー組成物の板に加熱プレス処理すればより厚み精度のよい層が得られる。又、ニーダーあるいはロールミルで溶剤を使わずに混練し、押し出し、射出、プレス、カレンダーがけなどにより所望の厚さのシートに成形することができる。

【0034】保護フィルムや支持体フィルムは感光性エラストマー組成物のシート成形後ロールラミネートにより感光層に密着させる事ができる。ラミネート後加熱プレスして一層厚み精度の良い感光層を得る事ができる。

溶剤可溶な薄いたわみ性の層、例えば1,2-ポリブタジエンや可溶性ポリアミド、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロースエステルなどの層を感光層の表面に設けようとする場合には、これを適当な溶剤に溶かしてその溶液を直接感光層表面にコーティングしても良いし、一度ポリエステル、ポリプロピレン等のフィルムにコーティングし、その後これをフィルムごと感光層にラミネートし転写させても良い。

【0035】本発明の感光性エラストマー組成物を溶剤不溶化するのに用いられる活性光線源としては、高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、ジルコニウムランプ、太陽光などがある。本発明の感光性エラストマー組成物に透明画像担体を通して活性光線を照射して画像を形成させたあと、未露光部を溶出するのに用いられる現像液(溶剤)は、未露光部を良く溶解又は分散し、露光してできた画像部にはほとんど影響を与えないものであることが必要で、例えば、1,

1. 1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン等の塩素系有機溶剤や、ヘプチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエステル類、石油溜分、トルエン等の炭化水素類等やこれらにプロパノールやブタノールや等のアルコール類を添加混合した物を例としてあげることができる。

【0036】未露光部の溶出はノズルからの噴射によって、またはブラシによるブラッシングで行なわれるが、ブラッシングが一般的である。本発明の感光性エラストマー組成物を用いるフレキシ印刷版の製造は、例えば、次のような方法で行なうことができる。接着剤層を有するかまたは有さない支持体フィルム、所望の厚みの感光性エラストマー組成物シート、未硬化（未不溶化）の感光性組成物を溶解又は分散可能な溶剤に溶解又は分散可能なポリマー層（可溶性のたわみ性のポリマー層）を有するかまたは有さないカバーシートを積層してなる積層体を設け、可溶性ポリマー層を残しながらカバーシートを積層体から剥ぎ取る。次に支持体側よりバック露光を行ない〔工程(a)〕、感光性エラストマー組成物の支持体に面する部分を全面にわたって硬化させ、更に、ネガフィルム等の画像担体を可溶性ポリマー層に密着させ〔工程(b)〕て、該画像担体を通してレリーフ露光を行なう。その際、工程(a)と工程(b)はその順序を逆にしてもよい。次に硬化（不溶化）後の組成物層から未露光の未硬化部分を前記した現像液（例えば、テトラクロロエチレンや1,1,1-トリクロロエタンなどの塩素系溶剤やそれらとアルコールとの混合物）でウオッシュアウトすることにより現像を行なってレリーフ印刷版を得、得られた印刷版を洗浄、乾燥の後、後露光を行なう。尚、後露光は水中で行なってもよく、その場合は、乾燥は後露光の後に行なうことができる。

【0037】上記のように、バック露光とレリーフ露光の順序としては、バック露光を必ずしも先に行なう必要はなく、レリーフ露光を先に行なってもよいし、また両方を同時に行なってもよい。また、バック露光は必須ではなく、はぶくことができる。しかし、一般に、安定したレリーフを得る観点からはバック露光を行なうことが好ましく、また、前記したような順序に従ってバック露光をレリーフ露光の前に行うのが好ましい。尚、バック露光を行なう場合、支持体フィルムは活性光線に対して透明である必要がある。本発明の感光性エラストマー組成物はフレキシ印刷版用として優れた特性を示すが、この他にフォトレジストやスクリーン印刷のスクリーンとしても用いる事ができる。

【0038】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック

共重合体（スチレン含量25%、ビニル結合含量30%、ASTM D1238によるG条件でのメルトインデックス(MI)=13) 3Kg、液状ポリブタジエン（数平均分子量：2000）1Kg、ジオクチルフマレート500g、ポリプロピレングリコールジアクリレート150g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン90g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール9gをニーダーで混練して感光性エラストマー組成物を得た。

【0039】ウレタン系接着剤層を有する100μ厚ポリエステルフィルムと、エチルセルロース層を有するポリエステルフィルムとの間に上記感光性エラストマー組成物を、接着剤層及びエチルセルロース層に接するようにしてサンドイッチし3mm厚のスペーサーを用いてプレス機で加圧成形を行なった。得られたシートのエチルセルロース側のポリエステルフィルムを剥ぎ取り、AFP-1500露光機（日本国、旭化成製）上で剥き出しとなったセルロース誘導体層にネガフィルムを密着させ、370nmに中心波長を有する紫外線蛍光灯を用いて4200mj/cm²の画像露光を行なった（光源強度：7mW/cm²；露光時間：10分）。次いでテトラクロロエチレン／ブタノール（3／1：容量比）を現像液としてAFP-1500現像機で6分間現像を行ない、60℃で1hr乾燥したのち画像露光に用いたのと同じ光源で1000mj/cm²の後露光を行ない、更に版表面のベトツキを除去する為に殺菌灯照射を行ないフレキシ印刷版を得た。

【0040】得られた印刷版では100 lines / inch 3%のハイライトまで形成しており、レリーフ部にカケは見られなかった。この版を用いて白色ポリエチレンフィルム上にフレキシ印刷を行なったところ良好な印刷物が得られた。

【0041】比較例1

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体としてスチレン含量25%、ビニル結合含量13%、ASTM D1238によるG条件でのメルトインデックス(MI)=13のものを使用する他は実施例1と同様にして感光性エラストマー組成物シートを得た。実施例1と同じ条件で印刷版を製版したところ、得られた版では100 lines / inch 3%のハイライトについては、該当する大きさのハイライトの個数にして20%以下しか形成しておらず、また、文字や線に相当するレリーフには現像時に生じたとみられるカケが多数観察された。

【0042】実施例2～5及び比較例2

実施例1の感光性エラストマー組成物におけるブロック共重合体を種々の物に変える他は実施例1と同様にして感光性エラストマー組成物シートの作成及びこれを用いての印刷版の製版を行なった。結果を表1に示す。

【表1】

	ブロック共重合体			100 lines/inch 3%ハイライト形成に 要する露光量 (mj/cm ²)	現像でのレリーフ のカケ
	スチレン 含量	ビニル結合 含量	MI (G条件)		
実施例 2	30	25	10	4800	0
実施例 3	30	30	15	4200	0
実施例 4	35	20	6	4600	0
実施例 5	20	40	12	3600	0
比較例 2	40	13	12	7200	30

【0043】実施例6

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（スチレン含量30%、ビニル結合含量30%、ASTM D1238によるG条件でのメルトインデックス（MI）=12）1500g、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（スチレン含量30%、ビニル結合含量13%、ASTM D1238によるG条件でのメルトインデックス（MI）=12）1500g、アルカンジオール（炭素数14～15）ジアクリレート150g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン50g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール5gからなる感光性エラストマー組成物をニーダーを用いる混練により得た。この感光性エラストマー組成物を用いる他は実施例1と同様な操作で感光性エラストマー組成物シートを作成した。次いで、実施例1と同様にしてフレキシ印刷版を製版したところ4500mj/cm²の露光で100 lines/inch 3%のハイライトを形成させることができ、得られた版のレリーフ部にはカケは見られなかった。

【0044】実施例7

ポリ（α-メチルスチレン）ーポリブタジエンーポリ

（α-メチルスチレン）（α-メチルスチレン含量30%、ビニル結合含量30%、ASTM D1238によるG条件でのメルトインデックス（MI）=10）を使用する他は実施例1と同様にして感光性エラストマー組成物シートを得た。実施例1と同様にしてフレキシ印刷版を製版したところ、4200mj/cm²の露光で100 lines/inch 3%のハイライトを形成させることができ、得られた版のレリーフ部にはカケは見られなかった。

【0045】実施例8

（ポリスチレンーポリブタジエン）4Si（スチレン含量30%、ビニル結合含量25%、ASTM D1238によるG条件でのメルトインデックス（MI）=8）ラジアルタイプブロック共重合体を使用し、エチレン性不飽和化合物としてジヘキシルフマレート500g、N-ラウリルマレイミド150gを使用する他は実施例1と同様にして感光性エラストマー組成物シートを得た。実施例1と同様にしてフレキシ印刷版を製版したところ、4700mj/cm²の露光で100 lines/inch 3%のハイライトを形成させることができ、得られた版のレリーフ部にはカケはみられなかった。

【0046】実施例9

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（スチレン含量25%、ビニル結合含量30%、ASTM D1238によるG条件でのメルトインデックス（MI）=10）3.5Kg、液状ポリブタジエン（数平均分子量:2000）0.8Kg、ジラウリルフマレート0.6Kg、ヘキサジオールジアクリレート0.1Kg、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン120g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール15gより実施例1と同様にして感光性エラストマー組成物のシートを得た。得られたシートのエチルセルロース側のポリエステルフィルムを剥ぎ取り、AFP1500露光機（日本国、旭化成製）上で剥き出しとなったセルロース誘導体層にネガフィルムを密着させ、まず、支持体側から370nmに中心波長を有する紫外線蛍光灯からの光源強度4.8mw/cm²の光で25秒間のバック露光を行い、次いで370nmに中心波長を有する紫外線蛍光灯からの光源強度7mw/cm²の光でネガフィルムを通しての画像露光を20分（8400mj/cm²）を行なった。実施例1と同様の現像液を用いAFP1500現像機で6分間現像を行ない、60℃で1時間乾燥した後画像露光に用いたのと同じ光源で1000mj/cm²の後露光を行ない、更に版表面のベツキを除去するために750mj/cm²の殺菌灯照射を行った。得られた版では133 lines/inch 1%のハイラトまで形成しており、レリーフ部にケカはみられなかった。この版を用いて白色ポリエチレンフィルム上にフレキソ印刷を行なったところ、階調再現域の広い良好な印刷物が得られた。

【0047】比較例3

熱可塑性ブロック共重合体として、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（スチレン含量25%、ビニル結合含量14%、ASTMD1238によるG条件でのメルトインデックス（MI）=10）を用いる他は実施例9と同様にして感光性エラストマー組成物のシートを得た。実施例9と同様にして印刷版の製版を行なったところ、得られた版においては133 lines/inch 1%のハイライトについては、該当する大きさのハイライトの個数にして20%以下しか形成していなかった。次にネガフィルムを通しての画像露光の露光量を14000mj/cm²まで増やしての製版を行ったが、133 lines/inch 1%のハイライトは半分程度しか形成しなかった。またこの時点で400μ巾の白抜き線は完全に埋まり（つぶれ）を生じていた。

【0048】

【発明の効果】モノビニル置換芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとからなる熱可塑性ブロック共重合体において、モノビニル置換芳香族炭化水素の含有量（A）と共役ジエンのビニル基含有量（V）がそれぞれ特定の範囲にあり、且つ、（A）と（V）が特定の関係を満足するブロック共重合体の特定量とエチレン性不飽和化合物成分および光重合開始剤よりなる本発明の感光性エラストマー組成物は優れた露光感度を有するので、この組成物を、例えば、フレキソ印刷版の製造に用いると、製版時間を従来の約半分までに短縮できるのみならず、また小点や線を確実に形成でき、また現像時の版のカケを生じずに、細密な画像を印刷可能な優れたフレキソ印刷版を得ることができる。